



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 105566 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.09.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08J 3/03, C08L 3/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

965305

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

31.12.1996

(24) Alkupaiva - Löpdag

31.12.1996

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

01.07.1998

(73) Haltija - Innehavare

1 •Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Vuorimiehentie 5, 02044 VTT, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Mikkonen, Hannu, Puistokuja 12 A, 05200 Rajamäki, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Peltonen, Soili, Sointulantie 33, 05200 Rajamäki, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Heikkilä, Maija Ellna, Isännänkuja 3 F 28, 01670 Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Hamara, Jouni, Jaakkolantie 7 A 1, 04250 Kerava, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä polymeeridispersioiden valmistamiseksi
Förfarande och framställning av polymerdispersioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 74479 (C08L 1/00), US A 4385078 (C08L 1/00), WO A 96/00263 (C09D 167/04), WO A 91/13207 (D21H 19/62)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uutta menetelmää polymeeridisersioiden valmistamiseksi. Keksinnön mukaan muodostetaan ensin polymeerikomponentista, plastisointiaineesta, dispersion apuaineista ja vedestä koostuva seos, sanottua seosta lämmitetään noin 20 - 100 °C:seen pastamaisen koostumuksen muodostamiseksi ja pastamainen koostumus dispergoidaan veteen. Keksinnöllä aikaansaatavaa dispersiota voidaan käyttää paperin tai kartongin päällystämiseen, primerina, liima-, maali- tai lakkakomponenttina, ja se soveltuu myös valukalvojen valmistamiseen sekä sellukuitupohjaisten materiaalien sideaineeksi.

Uppfinningen avser ett nytt förfarande för framställning av polymerdispersioner. Enligt förfarande bildar man först en blandning bestående av en polymerkomponent, mjukgörare, dispersionshjälpmiddel samt vatten, sagda blandning uppvärms till ca 20 - 100 °C för bildande av en pastös sammansättning och den pastösa sammansättningen dispergeras i vatten. Dispersionen som tillverkas enligt uppfinningen kan utnyttjas för bestrykning av papper eller kartong, som primer, som en komponent i lim, målfärger och lack, och den passar även för framställning av gjutna filmer samt som bindemedel för material bestående av cellulosafibrer.

Menetelmä polymeeridispersioiden valmistamiseksi

5 Esillä oleva keksintö liittyy biohajoavien polymeerien dispersioihin. Etenkin keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää hydrofobisen polymeeridisersion valmistamiseksi.

10 Ympäristöystävällisyyden ja vihreiden arvojen korostaminen ovat luomassa uusia markkinoita uusiutuviin luonnonvaroihin pohjautuville tuotteille. Tällaisia trendejä on nähtävissä mm. pakkausteollisuuden, hygieniateollisuuden ja liimateollisuuden sektoreilla, missä kierrätettävyys, uusiokäyttö, kompostoituvuus, biohajoavuus ja ympäristöä kuormittamattomuus ovat tämän päivän vaateita. Korostetusti on esillä myös suuntaus korvata petrokemiaan pohjautuvia tuotteita biopolymeerijalosteilla. Tärkkelys ja sen johdannaiset muodostavat erään erityisen kiinnostavan lähtöaineen biohajoavien polymeerituotteiden valmistukselle. Muita tärkeitä biohajoavia tai kompostoituvia polymeerejä ovat mm. 15 polykaprolaktoni, polylaktidi ja muut maitohappo-pohjaiset polymeerit ja kopolymeerit, kuten polyestieriuretaanit.

20 Polymeeridispersioita käytetään esim. paperin ja kartongin pinnoitukseen näiden vedenkeston parantamiseksi. Paperiteollisuudessa tätä nykyä käytettävät dispersiot sisältävät täyteaineiden lisäksi erilaisia synteettisiä latekseja, jotka hajoavat varsin huonosti biologisessa ympäristössä.

25 Ennestään tunnetaan ratkaisuja, joissa paperinpäällystysdispersioiden valmistukseen on käytetty modifioituja tärkkelyskomponentteja. Niinpä WO-hakemusjulkaisusta WO 93/11300 tunnetaan hydrofobinen päällystyskoostumus, joka perustuu polymeeridispersioon, joka sisältää tärkkelysjohdannaisen, johon on oksastettu styreeni- ja butadienimonomeereja sisältävä polymeeri. Tässäkään ratkaisussa ei siten ole käytetty sellaisia biohajoavia komponentteja, jotka sopivat yhteen tuotteille asetettavien kierrätysvaatimusten kanssa. 30

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan hydrofobinen dispersio, jonka komponenteista ainakin suurin osa, edullisesti oleellisesti kaikki, ovat biohajoavia. Etenkin keksinnön tarkoituksena on saada aikaan dispersio, jonka polymeerikomponentti pääasiallisesti koostuu biohajoavasta polymeeristä (seuraavassa myös "biopolymeeri"),
5 edullisesti tärkkelyksestä tai sen johdannaisesta ja/tai maitohappo-pohjaisista polymeereistä ja kopolymeereistä. Lisäksi keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä hydrofobisten dispersioiden valmistamiseksi.

Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että monista biohajoavista polymeereistä
10 voidaan valmistaa stabiileja dispersioita muodostamalla kyseisestä polymeeristä, plastisointiaineesta, dispergoinnin apuaineista sekä vedestä pastamainen koostumus, joka dispergoidaan veteen. Tällöin ei tarvita mitään liuottimia dispersion valmistukseen.

Niinpä esillä olevan menetelmän mukaan

- polymeerina käytetään biohajoavaa polymeeriä, joka sekoitetaan plastisointiaineen, apuaineiden ja veden kanssa esiseoksen muodostamiseksi,
15
- esiseos lämmitetään pastamaisen koostumuksen tuottamiseksi ja
- pastamainen koostumus laimennetaan/dispergoidaan veteen.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä
20 on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä esitetty keksinnön mukaisen polymeeridispersion raaka-aineet pohjautuvat valtaosin uusiutuviin luonnonvaroihin ja ovat biohajoavia/kompostoituvia. Menetelmä sopii etenkin hienojakeisille/jauhemaisille
25 polymeereillä. Tärkkelyskomponentti voi olla peräisin mistä tahansa luonnontärkkelyksestä; sen ei tarvitse olla esim. amyloosirikas tärkkelys. Dispersion muodostamiseen ei tarvitse käyttää liuottimia, jotka on haihdutettava pois, vaan dispergointi voidaan suorittaa tavanomaisessa dispergaattorissa tai jopa sekoittajassa. Polymeeriä ei tarvitse kuivattaa ennen dispergointia.

30 Dispersioista muodostettavat kalvot ovat varsin hyvin vettä hylkiviä ja niillä voidaan

- parantaa paperin tai kartongin vedenkestoa huomattavasti. Dispersioilla on myös hyvät tarttuvuusominaisuudet. Niinpä uusia polymeeridispersioita voidaan käyttää paperin tai kartongin päällystämiseen, primerina, liimakomponentteina vesiliukoisissa liimoissa (esim. etikettiliimat) tai maali- tai lakkakomponenttina. Esimerkit 10 ja 11 käsittelevät dispersioiden käyttöä paperinpäällystyslateksien vedenkeston parantamiseen. Kuten esimerkeistä käy ilmi dispersioilla voidaan korvata synteettiset sideaineet kokonaan tai osittain (esim. 10 - 90 % synteettistä sideainetta, 90 % - 10 % esillä olevaa dispersiota).

- Dispersioiden soveltumista laminointiliimoiksi on tarkasteltu esimerkissä 5, josta käy ilmi, että kartonkiin dispersiolla laminoitua muovikalvoa oli mahdotonta irrottaa kartongin pintaa rikkomatta. Esimerkissä 7 on puolestaan arvioitu dispersioiden kuivumiso ominaisuuksia maalisideainekäytössä, jolloin todetaan, että dispersioista valmistetut kalvot ovat muovimaisia ja kuivuvat nopeasti. Dispersiot soveltuvat siten mainiosti maalien sideaineiksi. On myös todettu, että dispersioita voidaan käyttää lakkoina puun ja muiden materiaalien pintakäsittelyyn. Ne sopivat myös hydrofobisten valukalvojen valmistamiseen ja sellukuitupohjaisten materiaalien sideaineiksi. Dispersioiden vedenkestoa voidaan entisestään parantaa modifioimalla niitä poikkisidostuskemikaaleilla. Näitä voidaan haluttaessa yhdistää vahan käyttöön.

- Esillä olevaa keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutusesimerkkien avulla.

- Keksinnön mukaan biohajoavien polymeerien dispersiot valmistetaan edullisesti kolmessa vaiheessa, minkä jälkeen dispersioita voidaan vielä käsitellä modifiointikemikaaleilla esim. niiden vedenkeston parantamiseksi. Dispersiot voidaan tarvittaessa myös homogenisoida.

- Ensin muodostetaan biopolymeerista, dispergoinnin apuaineista (mukaanlukien mahdolliset suojakolloidit) sekä vedestä seos. Biopolymeerin mukaan kyseiseen seokseen voi sisältyä myös esim. polymeerin pehmitettä ja muita apu- ja lisäaineita. Vettä sisältyy seokseen osa dispersion kokonaisvesimäärästä. Edullisesti seokseen käytetään 10 - 90 %,

erityisen edullisesti noin 20 - 80 % lopullisen dispersion kokonaisvesimäärästä, jolloin vettä on esiseoksessa sopivimmin 1 - 200 paino-osaa, edullisesti noin 50 - 150 paino-osaa, suhteessa 100 paino-osaan polymeeriä. Tavoitteena on aikaansaada riittävän tukeva ja viskoottinen seos. Seos sekoitetaan tasaiseksi massaksi tehokkaalla sekoituksella.

5

Sopivimmin dispersion apuaineet liuotetaan tai sekoitetaan esiseokseen lisättävään veteen ennen kuin ne sekoitetaan yhteen polymeerin kanssa.

10

Menetelmän toisessa vaiheessa seosta lämmitetään noin 20 - 100 °C:seen, edullisesti noin 40 - 60 °C:seen. Lämpötila vaihtelee käytettävän polymeerin ja dispersion koostumuksen mukaan. Sekoitusta jatketaan kyseisessä lämpötilassa, kunnes saadaan sopivan pastamainen seos. Eräiden polymeerien kohdalla mitään varsinaista lämmitysvaihetta ei tarvita, vaan pastamainen seos saadaan jatkamalla sekoitusta huoneenlämpötilassa.

15

Sekoitusajat jakautuvat yleensä tasan seoksen muodostamisen ja lämmitysvaiheen välillä. Ainemäärien mukaan seosta sekoitetaan noin 1 min - 24 h, edullisesti noin 10 min - 2 h, menetelmän ensimmäisessä vaiheessa ja noin 1 min - 24 h, edullisesti noin 10 min - 2 h menetelmän toisessa vaiheessa. Kokonaissekoitusaika on tyypillisesti noin 5 min - 4 h.

20

Keksinnön kolmannessa vaiheessa pastamaiseen seokseen lisätään loput dispersion laske-
tusta vesimäärästä. Lisäys tehdään edullisesti vähitellen ja dispersiota samalla tehokkaasti
sekoittaen. Keksinnön erään edullisen sovellutusmuodon mukaan veden lisäys pastaan
tapahtuu korotetussa lämpötilassa ($= > 20\text{ °C}$), jolloin on havaittu erityisen edulliseksi
lisätä vesi vielä kuumaan pastaan samalla, kun tämän annetaan jäähtyä. Voidaan kuitenkin
myös laimentaa pasta veteen huoneenlämpötilassa tai jopa sitä alhaisemmassa lämpö-
tilassa. Sopivimmin veden lisäys suoritetaan sellaisella nopeudella, että plastisoitu massa
pysyy yhtenäisenä, eikä tapahdu faasien erottumista. Lisäyksen aikana huolehditaan
höyrystyvän veden lauhduttamisesta ja palauttamisesta seokseen.

25

30

Vaikka edellä on kuvattu dispersion muodostamista veteen voidaan dispersion väliaineena
myös käyttää erilaisia liuottimia.

Erään erityisen edullisen sovellutusmuodon mukaan dispersio valmistetaan siten, että

- 100 paino-osaa tärkkelysesteriä, 5 - 50 paino-osaa suojakolloidieja ja 10 - 200 paino-osaa pehmitettä sekoitetaan 70 - 120 paino-osaan vettä, johon on sekoitettu 0,1 - 10 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta, tärkkelysesteriseoksen muodostamiseksi,
- alkusekoituksen jälkeen seoksen lämpötila nostetaan 40 - 90 °C:seen ja sekoitusta jatketaan kunnes saadaan valkoinen pastamainen koostumus, ja
- sanottuun koostumukseen lisätään 50 - 150 paino-osaa vettä samalla kun koostumuksen lämpötilan annetaan laskea huoneenlämpötilaan.

10

Dispergoinnin jälkeen dispersio haluttaessa homogenisoidaan sinänsä tunnetulla tavalla sen stabiloimiseksi. Homogenisointi voidaan esim. saada aikaan painehomogenisaattorilla. Homogenisoinnilla voidaan vähentää partikkelien kokoa 50 - 100 %:lla ja siten entisestään parantaa dispersion pysyvyyttä. Keksinnön mukaiset dispersiot ovat pysyviä useita viikkoja, jopa kuukausia.

15

Kuten edellä todettiin, dispersioiden vedenkestoa voidaan entisestään parantaa poikkisidostuskemikaaleilla. Näitä ovat esim. glykosaali sekä alumiini- ja zirkoniumsuolat. Alumiinisuoloista voidaan etenkin mainita alumiiniasetyyliasetonaatti. Poikkisidostuskemikaalien käyttömäärät ovat yleensä noin 0,01 - 30 %, edullisesti noin 0,1 - 10 %, erityisen edullisesti noin 0,5 - 8 %, dispersion painosta.

20

Poikkisidostuskemikaalien vaikutusta dispersioiden vedenkestoon ja vastaavasti dispersiolla päällystetyn kartongin vedenkestoon on tarkasteltu esimerkeissä 6 ja 8.

25

Esitetyllä tavalla voidaan valmistaa hydrofobisia tärkkelysdispersioita, jotka tärkkelyskomponenttina sisältävät natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hape-
tetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistet-
tua tärkkelysesteriä, tärkkelyseetteriä, tärkkelyksen sekaesteri/eetteriä tai oksastettua
tärkkelystä. Voidaan myös valmistaa hydrofobisia polymeeridispersioita muista biohajo-
avista polymeereistä, kuten polykaprolaktonista, maitohappopolymeereistä, maitohappo-

30

pohjaisista polyesteriuretaaneista, polylaktidistä, selluloosa-asetaatista ja/tai polyhydroksi-butyraattia/-valeraatista. Viimeksi mainitut polymeerit voidaan tietenkin käyttää seoksissa tärkkelyspolymeerien kanssa. Erityisen edullisesti saadaan aikaan hydrofobisia tärkkelysesteri- sekä hydroksialkyylitärkkelysesteri-pitoisia polymeeri-dispersioita. Menetelmä soveltuu etenkin jauhemaisille lähtöaineille.

Keksinnön mukaisessa koostumuksessa tärkkelys tai sen johdannainen, jota seuraavassa myös kutsutaan tärkkelyskomponentiksi, voi pohjautua mihin tahansa luonnon tärkkelyseen, jonka amyloosipitoisuus on 0 - 100 % ja amylopektiinipitoisuus 100 - 0 %. Niinpä tärkkelyskomponentti voi olla peräisin ohrasta, perunasta, vehnästä, kaurasta, herneestä, maissista, tapiokasta, sagosta, riisistä tai sentapaisesta mukula- tai viljakasvista. Se voi pohjautua myös mainituista luonnontärkkelyksistä hapettamalla, hydrolysoimalla, silloitamalla, kationoimalla, oksastamalla, eetteröimällä tai esteröimällä valmistettuihin tärkkelyksiin.

15

Edulliseksi on todettu käyttää tärkkelyspohjaista komponenttia, joka on peräisin tärkkelyksen ja yhden tai useamman alifaattisen C_{2-24} -karboksyylihapon muodostamasta esteristä. Tällaisen esterin karboksyylihappokomponentti voi tällöin olla johdettu alemmasta alkaanihaposta, kuten etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai näiden seoksesta. Karboksyylihappokomponentti voi kuitenkin myös olla peräisin luonnossa esiintyvistä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä rasvahaposta. Näistä voidaan esimerkkinä mainita palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo ja näiden seokset. Esteri voi myös koostua sekä pitkä- että lyhytketjuisista karboksyylihappokomponenteista. Esimerkkinä mainittakoon asetaatin ja stearaatin sekaesteri. Esterin muodostamiseen voidaan tunnetulla tavalla happojen ohella myös käyttää vastaavia happoanhydridejä sekä happoklorideja ja muita vastaavia reaktiivisia happojohdannaisia.

20

25

Tärkkelyksen rasvahappoesterien valmistus tapahtuu esim. kuten on esitetty alan julkaisuissa Wolff, I.A., Olds, D.W. ja Hilbert, G.E., The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1952) 346-349 tai Gros, A.T. ja Feuge, R.O., Properties of Fatty Acid Esters of Amylose, J. Amer. Oil Chemists' Soc

30

39 (1962) 19 - 24.

Tärkkelysasetaatteja voidaan valmistaa antamalla tärkkelyksen reagoida asetanhydridin kanssa katalyytin läsnäollessa. Katalyyttinä käytetään esim. 50 % natriumhydroksidia.

- 5 Muutkin tunnetut, alan kirjallisuudessa esitetyt asetaattien valmistusmenetelmät soveltuvat tärkkelysasetaatin valmistamiseen. Vaihtelemalla etikkahappoanhydridin määrää, katalyyttinä käytetyn emäksen määrää ja reaktioaikaa, voidaan valmistaa eri substituutioasteen omaavia tärkkelysasetaatteja.

- 10 Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on esteröity tärkkelys, edullisimmin tärkkelysasetaatti, jonka substituutioaste on 0,5 - 3, edullisesti 1,5 - 3 ja sopivimmin 2 - 3. Erityisen edullisesti käytetään tärkkelysesterien valmistukseen esim. entsyymaattisesti hydrolysoitua ohratärkkelystä.

- 15 Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on hydroksialkyloitu tärkkelys tai tämän esteri. Tällöin erityisen edullisia ovat hydroksipropyylitärkkelys, jonka molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1, ja hydroksipropyylitärkkelysesterit, joiden molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 - 0,8, ja substituutioaste on vähintään 2, edullisesti 2,5 - 3.

- 20 Kun dispersiot valmistetaan tärkkelyksestä tai tämän johdannaisista dispersiokoostumukseen sisällytetään edullisesti myös plastisointiainetta, jonka määrä on sopivimmin 0,01 - 95 paino-%, edullisesti noin 1 - 50 paino-% plastisointiainetta. Käytettäviksi sopivat
- 25 mitkä tahansa tunnetut plastisointiaineet, joista esimerkkeinä voidaan mainita seuraavat: triasetiini, diasetiini, monoasetiini, trietyylisitraatti, tributyylisitraatti, asetyylitrietyylisitraatti, asetyylitributyylisitraatti, dimetyylisukkinaatti, dietyylisukkinaatti, meripihkahapon ja diolien oligoestereitä, etyyliilaktaatti, metyyliilaktaatti, glyserolin rasvahappoestereit, risiiniöljy, oliiviöljy, rypsiöljy, mäntyöljy, dibutyyliftalaatti, dietyyliftalaatti sekä
- 30 näiden seokset.

Tärbkelysdispersio sisältää edelleen dispersion apuainetta, jonka avulla biopolymeeri saadaan dispergoiduksi riittävän hienoina partikkeleina veteen stabiilin dispersion muodostamiseksi. Dispersion apuaineita ovat pinta-aktiiviset aineet ja suojakollidit. Pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita kationiset, anioniset ja ionittomat tensidit, kuten

5 polyoksietyleenijohdannaiset (polysorbaatit, polyoksietyleenialkoholit), saponiini, alkyylisulfonaatit, alkyylibentseenisulfonaatit, rasvahapposaippua, lignosulfonaatit, sarkosinaatit, rasvahappoamiinit ja -amidit, fosfolipidit, sokerilipidit, lesitiini ja/tai puu-uutteet. Pinta-aktiivisten aineiden määrät ovat tavallisesti noin 0,1 - 20 %, edullisesti noin 0,5 - 15 %, biopolymeerin painosta.

10

Sopivia suojakolloideja ovat polyvinyylialkoholi (PVA), etenkin PVA, jonka painokeskeinen moolimassa on noin 10.000 - 115.000, sekä kationinen tärbkelys ja hydroksialkyylitärbkelys sekä hydroksialkyyliselluloosa, joita voidaan käyttää erikseen tai yhdessä PVA:n kanssa. Dispersiot voivat edelleen sisältää lisä- tai apuaineina alkyyliketeneidimeeri-(AKD-)vahaa, mehiläisvahaa tai karnauba-vahaa. Näiden määrät ovat

15 tyypillisesti noin 1 - 80 %, edullisesti noin 5 - 60 % polymeerin painosta.

Esimerkkinä edullisista polymeeridispersiokoostumuksista voidaan mainita koostumus, joka sisältää

20

- 5 - 25 paino-osaa tärbkelysesteriä,
- 5 - 50 paino-osaa plastisointiainetta,
- 1 - 150 paino-osaa vettä ja
- 1 - 20 paino-osaa dispersion apuainetta.

25

Tyypillisesti veden määrä on noin 2-...10-, edullisesti noin 4-...6-kertainen, plastisointiaineen määrä n 0,1-...2-kertainen ja apuaineen määrä noin 0,1 - 1,5-kertainen biohajoavaan polymeerin määrään verrattuna. Niinpä esimerkkinä hydrofobisen tärbkelysesteridisersion valmistuksesta voidaan mainita, että 10 kg:aan vettä voidaan dispergoida noin 1,0 - 5 kg tärbkelysesteriä, 0,5 - 6 kg plastisointiainetta ja noin 0,1 - 1,5 kg apuainetta.

30

Tällaiseen polymeeridispersioon voidaan edelleen käyttökohteen mukaan sisällyttää 0,01

- 30 paino-%, edullisesti noin 5 - 30 paino-% selluloosa-esteriä, kuten selluloosa-asetaatia, -propionaattia tai -butyraattia tai näiden sekaestereitä.

- 5 Dispersiot voivat edelleen sisältää sinänsä muoviteknologiasta tunnettuja apu- ja/tai
lisäaineita. Mäntyhartseilla ja niiden johdannaisilla voidaan parantaa dispersioiden
adheesio-ominaisuuksia. Koska mäntyhartseissa on kaksoissidoksia ne myös parantavat
dispersioiden kuivumisominaisuuksia. Mäntyhartsien määrä on tyypillisesti 1 - 50 %,
edullisesti noin 5 - 30 %, biopolymeerin painosta. Maalisovelluksissa dispersiot voivat
sisältää 0,1 - 80 % tärkkelys- tai vastaavan biopolymeerin määrästä alkydihdisteitä
10 (maaleissa ja painoväreissä yleisesti käytettäviä sideaineita). Nämä ovat tyypillisesti
kaksiarvoisesta haposta polyolista (glyseroli tai pentatritoli) ja rasvahaposta ja luonnonöl-
jystä muodostettuja kondensaattituotteita. Esimerkkinä mainittakoon pentaerytritolin ras-
vahapoesteri, jota myös on käytetty esimerkissä 1 (taulukko 1, koe 13).
- 15 Keksinnön avulla saadaan aikaan biohajoavien polymeerien, etenkin tärkkelysjohdannais-
ten, erityisen edullisesti tärkkelysesterien dispersioita, joissa 90 % polymeerin partikke-
leista ovat pienempiä kuin 10 μm . Homogenisoimalla saadaan dispersioita joiden partik-
kelikoot keskimäärin ovat alle 2 μm tai jopa alle 1 μm . Käyttökohteen mukaan voidaan
edelleen valmistaa dispersioita, joilla on multimodaalinen, käytännössä lähinnä bimodaa-
20 linen partikkelikokojakauma.

- Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Esimerkeissä ilmoitetut
tärkkelysasettaattien substituutioasteet on määritetty Wurzburgin mukaisesti (Wurzburg,
O.B, Acetylation, teoksessa Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. IV, toim. R.L.
25 Whistler, Academic Press, New York ja Lontoo, 1964, s. 288). Moolimassat on puoles-
taan määritetty GPC-analyysin perusteella Alkoholintarkastuslaboratoriossa. Laitteisto
HP-1090, kaksi kolonnin sarjassa (Waters, Ultra Hydrogel 2000), liuotin 50 nM NaOH,
lämpötila 40 °C, dekstraanistandardit, detektoreina RI- ja viskositeettidetektorit. Mooli-
30 massa on määritetty lähtöaineena käytetystä tärkkelyksestä.

Esimerkki 1

Dispersion valmistaminen

- Valmistettiin taulukon 1 mukaiset dispersioformulaatit seuraavasti: Sekoitetaan tärkkelysesteri tai modifioitu tärkkelysesteri, polyvinyylialkoholi, osa vedestä
- 5 (vesi:tärkkelysesteri 0.7 - 1.2), johon on sekoitettu pinta-aktiivinen aine, ja pehmittimet sekä muut raaka-aineet valinnaisessa järjestyksessä. Saatu seos sekoitetaan tasaiseksi massaksi. Sekoitusta jatketaan huoneen lämmössä, kunnes valkoinen pasta alkaa muodostua. Nostetaan lämpötila formulaatiosta riippuen 20 --- 100 °C:seen ja sekoitetaan ½ h. Lämmitys lopetetaan ja lisätään loppuosa vesimäärästä samalla tehokkaasti sekoittaen
- 10 samalla kun dispersion lämpötila laskee 20 °C:een. Dispersiota sekoitetaan n. 15 min, kun kaikki vesi on lisätty.

Dispersiot olivat stabiileita eikä faasien erottumista havaittu kuukauden aikana.

15 Esimerkki 2**Dispersion valmistus kuivaamattomasta tärkkelysesteristä**

- 11,98 kg kuivaamatonta hydroksipropyylitärkkelysasettaattia (kuiva-ainepitoisuus 39,7 %), 56,1 g Tween-21 -emulgaattoria, 0,747 kg Mowiol 10-74 ja 5,6 kg triasetiinia sekoitettiin.
- 20 Seos lämmitettiin 80 - 85 °C:seen, kunnes pastamainen dispersio alkoi muodostua. Sekoitettiin n. 1 h. Lämmitys kytkettiin pois ja lisättiin 1,5 l vettä. Tuloksena saatiin stabiili dispersio, mikä osoittaa, että tärkkelysesteriä ei tarvitse kuivata, vaan dispergointi voidaan suorittaa jatkoprosessina.

25 Esimerkki 3**Dispersion valmistus selluloosa-asetaatista**

- 50 g Selluloosa-asettaattia (C3PML, Courtaulds Chemicals), 50 g vettä, johon on liuotettu 1 g emulgaattoria (Essai 2980 BA, Seppic Inc.), 60 g pehmitintä (esim. triasetiini) ja 9 g polyvinyylialkoholia (Mowiol 10-74, Hoechst Ag) dispergoitiin esimerkin 1 mukaisesti.
- 30 Pastamainen dispersio laimennettiin 60 g:lla vettä jäähdyttäen. Dispersio oli stabiili yli

kaksi viikkoa.

Esimerkki 4

Dispersion valmistaminen polyesteriuretaanista

5

Dispersion valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti. Käytetyt ainemäärät olivat dispergoinnin ensimmäisessä vaiheessa 20 g polyesteriuretaania ($M_n 10^5$), 40 g polymaitohappo-oligomeeria ($M_n 10^4$), 20 g pehmitintä (esim. Triasetiini tai trietyyli-sitraatti, tai alkydipohjainen pehmitin, vrt. esimerkki 1), 50 g vettä, johon on sekoitettu 1 g emulgaattoria

10 (Essai 2980 BA, Seppic Inc.) ja 9 g (Mowiol 10-74, Hoechst Ag). Laimennusvettä käytettiin 60 g ja se lisättiin jäähdyttäen. Dispersio oli stabiili yli kuukauden.

Taulukko 1

RAAKA-AINEET	DISPERSIOFORMULAATIO												
	KOE 1	KOE 2	KOE 3	KOE 4	KOE 5	KOE 6	KOE 7	KOE 8	KOE 9	KOE 10	KOE 11	KOE 12	KOE 13
Tarkkelysasetti *	50.0 g												
Hydroksiipropyylitarkkelysasetti *		100 g					5.0 kg			50 g		50 g	50 g
Hydroksiipropyylitarkkelysasetti *			5.0 kg										
Tarkkelysasetti : HPS-asetaatti 50 : 50 *				5.0 kg	5.0 kg	4.0 kg		5 g	50 g		50 g		
Polysteriuretaani *						1.0 kg		20 g					
Polymaitohappo-oligomeeri *								40 g	25 g				
Mowiol 10-74 *	5 g	18 g	0.7 kg	0.9 kg	0.7 kg	0.9 kg	1.2 kg	9 g	9 g		1.0 g	9 g	9 g
Mowiol 88-8 *										16 g		1.0 g	
Hydroksiipropyylitarkkelys *											12 g		
Essai 2980 BA *				0.1 kg	0.06 kg	0.06 kg		1 g	1 g				2 g
Tween-21 *	1.2 g	2 g	0.06 kg										
Tween-81 *										0.5 g			
Lipolin-A *							0.2 kg						
Triasetiini *	50 g	120 g	4.0 kg	5.0 kg	2.0 kg	5.0 kg	5.0 kg		40 g	50 g	50 g	50 g	80 g
Citroflex A2 *					2.0 kg			5 g					
Finnresin TIA-8700 *			2.5 kg	2.5 kg	2.5 kg	2.5 kg							
TTE-00 *								20 g	25 g			11.5 g	
Mäntyhartsi *													10 g
Alumiiniasetyyliasetti												2.0 g	
Vesi	100 g	220 g	10 kg	14 kg	11 kg	11 kg	9.5 kg	120 g	140 g	140 g	150 g	140 g	160 g

a) COHPOL EP C6LL100 c) COHPOL EP C6LL100 d) COHPOL EP C6M100 e) COHPOL EP C6LL100 f) (a-d)g, Primalco Ltd) e) Patentihakemuksen WO 96/01863 muk. tuote, f) Hoechst Ag, g) COHPOL EP LL100, h) Seppie Inc, i) ICI PLC, j) Lucas Meyer GmbH & Co, k) Priacetin 1581, Unichema Int. l) Morflex, Inc. m) McWhorter n) OULU 331GP, Forchem Ltd

105566

Esimerkki 5**Dispersioiden soveltuminen laminointiliimoiksi**

Kartonki sauvapäälystettiin dispersiolla ja kuivattiin 100 °C:ssa 1 h. Muovikalvosta
 5 leikattiin suikaleita (2,5 x 10 cm), jotka laminoitiin kuuman (140 °C), n. 1 kg:n painoisen
 raudan avulla kartongin pintaan. Raudan ja kartongin välissä käytettiin silikonipaperia
 ehkäisemään muovikalvon tarttumista raudan pintaan. Laminointiaika oli 1 min. Sen
 jälkeen koekappaleita jäähdytettiin 20 min ennen testausta. Nollakoe tehtiin laminoimalla
 muovikalvo suoraan kartongille ilman dispersiopäälystystä. Jäähdyneet laminaatit vedettiin
 10 irti kartongin pinnasta. Ilman dispersiota laminoitu kalvo irtosi helposti rikkoontumatta.
 Myöskään kartongin pinta ei rikkoontunut.

Esimerkissä 1 kuvatuista dispersioista testauksessa olivat kokeiden 3, 7 ja 8 mukaiset
 tuotteet sekä esimerkin 2 mukainen dispersio. Niitä ei saatu vedetyksi irti kartongin pinnasta,
 15 vaan kalvo rikkoontui eikä lähtenyt kokonaan edes terävällä veitsellä raaputettaessa.
 Dispersioiden välille ei saatu oleellisia eroja.

Esimerkki 6**Dispersioiden vedenkesto**

20

Valmiiseen dispersioon sekoitettiin taulukossa indikoidut määrät glyoksaalin vesiliuosta
 (40 %) ja/tai Additoli VXXW 4940 (Vianova Resins Ag). Päälystettiin kartonki dispersiolla
 ja kuivattiin 100 °C:ssa 1h. Mitattiin päälystetyn kartonkin vedenkesto Cobb₆₀-testillä.

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 2.

25

Taulukko 2

	Dispersio	Glyoksaali (40 %)	Additol VXW 4940	Cobb ₆₀
5	Päällystämätön kartonki			27.5
	Dispersio / Esimerkki 1, Koe 1	-		10
	Dispersio / Esimerkki 1, Koe 2	-		17.4
	Esim. 1, Koe 1: 35 g	1.5 ml		5
10	Esim. 1, Koe 7: 35 g	2.0 ml		8
	Esim. 1, Koe 7: 35 g	5.0 ml		4
	Esim. 1, Koe 6: 3000 g	125 g	25 g	9
	Esim. 1, Koe 8: 35 g	2,0 ml	0.4 g	5
	Esim. 1, Koe 9: 35 g	2.0 ml	0.4 g	6
15	Esim. 1, Koe 4: 35 g	2.0 ml	0.4 g	3

Tuloksista nähdään, että kartongin vedenkesto paranee dispersiopäällystyksellä ja että poikkisidostus- ja kuivikekemikaalien käytöllä parannetaan ominaisuuksia edelleen.

20

Esimerkki 7**Dispersioiden kuivumisominaisuuksien arviointi maalisideainkäytössä**

25 Dispersiot levitettiin tietyn paksuuden (150 µm) annostelevalla levityslaitteella maalliteollisuudessa käytetylle vetopaperille, josta osa oli mustapintainen havaintojen todentamisen parantamiseksi. Dispersioihin lisättiin maalliteollisuudessa yleisesti käytettyjä kuivikkeita (Esim. 35 g:aan dispersiota lisättiin 0,4 g Additol VXW 4940, Vianova Resins Ag). Kalvot kuivatettiin 20 °C:ssa 7 pv. Kuivuneista kalvoista mitattiin niiden vedenkesto laittamalla kalvolle puoleksi tunniksi kostea pyyhe. Pyyhe poistettiin puolen tunnin jälkeen

30 ja kalvo pyyhittiin kuivaksi. Tarkasteltiin kalvon ulkonäköä pyyhkimisen jälkeen. Kalvon hankauskestoä tutkittiin hankaamalla kalvoa karhealla paperipyyhkeellä 10 kertaa edestakaisin voimakkaasti painaen. Esimerkin 1 mukaisista dispersioista saatiin seuraavaan taulukkoon 3 kootut tulokset.

Taulukko 3

Dispersio	Kalvon ulkonäkö vesitestin jälkeen Kalvon hankauskesto
5	Esimerkki 1, Koe 1 Kalvo samea, liukenee osittain Kestää jonkin verran hankausta
10	Esimerkki 1, Koe 3 Kalvo kirkas ja liukenematon Kestää ehyenä hankauksessa
	Esimerkki 1, Koe 4 Kalvo kirkas ja liukenematon Kestää ehyenä hankauksessa
15	Esimerkki 1, Koe 5 Kalvo kirkas ja liukenematon Kestää ehyenä hankauksessa
20	Esimerkki 1, Koe 6 Kalvo kirkas ja liukenematon Kestää ehyenä hankauksessa

25 Toisena testinä tutkittiin kalvonmuodostusta lasilevyllä. Dispersioihin sekoitettiin kuiviketta (Additol VXW 4940) samassa suhteessa kuin edellä ja kalvon aplikointi suoritettiin vastaavasti. Kalvo kuivattiin 50 °C:ssa 1 vrk. Kaikista dispersioista saatiin tasaiset, kirkkaat halkeilemattomat kalvot, joissa ei näkynyt faasien erottumiseen viittaavaa ilmiötä. Esimerkin 1, kokeiden 1, 2, 7 ja 10 mukaiset kalvot olivat kuivatuksen jälkeen lievästi tarraavia. Muiden kokeiden dispersioista valmistetut kalvot olivat muovimaisia ja 30 kuivuivat nopeasti.

Esimerkki 8**Poikkisidostuskemikaalien vaikutus dispersiolla päällystetyn kartongin vedenkestoon**

35 Valmistettiin taulukon 4 mukaisesti dispersiot sekoittamalla poikkisidostuskemikaalit tärkkelysasettaattipohjaisen dispersion joukkoon. Kartonki sauvapäällystettiin dispersiolla ja kuivattiin lämpökaapissa 100 °C:ssa 1h. Kalvoista mitattiin Cobb₆₀ arvot 1 vrk:n kuluttua. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon 5.

Taulukko 4

		POIKKISIDOSTUSKEMIKAALIT							
KOODI	DISPERSIO	CYMEL	CYMEL	CYMEL	CYMEL	DYNOMIN	DYNOMIN	GLYOKSAAALI	AL-ACAC
		303	327	1156	327	MM-75-E	UM 15	TRIMEERI	
1	50 g	0.5 g							
2	50 g	1.0 g							
3	50 g	2.5 g							
4	50 g		0.5 g						
5	50 g		1.0 g						
6	50 g		2.5 g						
7	50 g			0.5 g					
8	50 g			1.0 g					
9	50 g			2.5 g					
10	50 g				0.5 g				
11	50 g				1.0 g				
12	50 g				2.5 g				
13	50 g				5.0 g				
14	50 g					0.5 g			
15	50 g					1.0 g			
16	50 g					2.5 g			
17	50 g						0.5 g		
18	50 g						1.0 g		
19	50 g						2.5 g		
20	50 g						5.0 g		
21	50 g							0.5 g	
22	50 g							1.0 g	
23	50 g							2.5 g	
24	50 g								0.5 g
25	50 g								1.0 g
26	50 g								2.5 g
27	50 g								

Taulukko 5

	Koe	Päällystemäärä, g/m ²	Cobb ₆₀
	Kartonki	-	27,5
	Dispersio ilman poikkis.	9,0	26,0
5	1	4,7	25,8
	2	4,6	24,2
	3	6,4	23,2
	4	3,7	20,1
	5	3,7	17,3
10	6	5,5	15,2
	7	2,8	22,7
	8	3,9	22,0
	9	4,4	24,2
	10	3,8	14,7
15	11	3,5	11,4
	12	7,8	9,0
	13	7,9	10,9
	14	3,0	21,7
	15	4,1	19,4
20	16	4,8	13,3
	17	4,8	19,8
	18	6,2	18,6
	19	7,1	14,4
	20	9,0	12,4
25	21	2,2	13,0
	22	2,8	9,2
	23	3,9	4,4
	24	6,4	5,9
	25	6,6	4,6
30	26	7,7	4,0
	27	10,2	4,9

Taulukosta 5 nähdään, että vedenkesto paranee kaikilla poikkisidostuskemikaaleilla.

35 Suurin vaikutus on glyoksaalilla ja alumiiniasetyyliasetonaatilla (Al-acac). Vedenkesto paranee parhaimmillaan 85 %:sti kokeilluilla lisäysmäärillä.

Esimerkki 9

Poikkisidostuskemikaalien vaikutus vahaa sisältävällä dispersiolla päällystetyn kartongin vedenkestoon

- 5 Vahaa sisältävän dispersion koostumus oli seuraava: 8,43 kg triasetiinia, 6,25 kg tärkkelysasettaattia, 2,00 kg Mowiol 10-74, 18,00 kg vettä ja 2,5 kg AKD-vahaa. Poikkisidostus suoritettiin lisäämällä dispersion joukkoon hyvin sekoittaen taulukossa 3 mainitut kemikaalit.

10 **Taulukko 6**

Koe	Dispersio g	Glyoksaali 40 % vesiliuos g	Alumiiniasetyy- liasetonaatti g	Ammonium- Zirkonium- karbonaatti- liuos, g	Cobb ₆₀
0	-				27,5
1	100				15,4
15 2	100	12,5			2,9
3	100		2,0		2,8
4	100			0,6	15,9

- 20 Poikkisidostetuilla dispersioilla päällystettiin kartonki käyttämällä sauvapäällystys-
tekniikkaa ja samoja päällystysolosuhteita kullekin. Päällyste kuivattiin lämpökaapissa 100
°C:ssa 1 h. Vedenkesto mitattiin Cobb60 -testinä vuorokauden kuluttua.

- 25 Taulukon 6 arvoista nähdään, että dispersiopinnoituksella kartongin veden sietokyky
paranee. Poikkisidostuskemikaalien käyttö lisää edelleen pinnoitteen vedenkestoa.

Esimerkki 10

Lateksin barrier-ominaisuuksien parantaminen dispersiolisäyksellä

- 30 Tärkkelysasettaattipohjaisella dispersiolla parannettiin synteettisen paperinpäällystys-
lateksin vedenkestoa lisäämällä taulukon 7 mukaisia määriä dispersiota kaupalliseen

lateksiin Baystal P8522. Näytteitä sekoitettiin n. 10 min, minkä jälkeen päällystettiin kartonkia sauvapäällystys-tekniikalla, päällyste kuivattiin lämpökaapissa 100 °C:ssa 1 h, minkä jälkeen vedenkesto mitattiin Cobb60-testinä. Tulokset kokeista taulukossa 8.

5 Taulukko 8

Koe	Dispersio g	lateksi g	Päällystemäärä g/m ²	Cobb ₆₀
0	100		9,0	27,5
1	50	50	4,6	4,6
2	70	30	18,1	18,1
3	90	10	22,3	22,3
4		100	24,3	19,5

15

Esimerkki 11

Lateksin barrier-ominaisuuksien parantaminen poikkisidotuilla dispersioilla

Täikkelysasettipohjaiseen dispersioon lisättiin hyvin sekoittaen taulukon 9 mukaiset määrät poikkisidostuskemikaalia. Näihin poikkisidottuihin dispersioihin lisättiin kaupallista lateksia Baystal P8522 suhteessa 1:1 ja näytteitä sekoitettiin n. 10 min, minkä jälkeen saadulla stabiililla dispersiolla päällystettiin kartonkia sauvapäällystys-tekniikalla. Päällyste kuivatettiin lämpökaapissa 100 °C:ssa 1 h, minkä jälkeen vedenkesto mitattiin Cobb60-testinä. Tulokset kokeista taulukossa 9.

25

Taulukko 9

Koe	Dispersio g	Glyksaali 40 % vesi- liuos, g	Alumiiniase- tyyliasetonaatti g	lateksi g	Päällyste- määrä g/m ²	Cobb ₆₀
0	100				9,0	27,5
1	100	12,5		112,5	19,9	2,1
2	100		2,0	102	16,8	2,5

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hydrofobisen polymeeridispersion valmistamiseksi,

t u n n e t t u siitä, että

- 5 a) muodostetaan biopolymeeristä, plastisointiaineesta, dispersion apuaineista ja vedestä koostuva seos,
- b) sanottua seosta lämmitetään pastamaisen koostumuksen muodostamiseksi ja
- c) pastamainen koostumus laimennetaan veteen.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a- ja b-vaihe suoritetaan samanaikaisesti, jolloin biopolymeeri, plastisointiaine, dispersion apuaineet ja vesi sekoitetaan keskenään korotetussa lämpötilassa pastamaisen koostumuksen muodostamiseksi.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a-vaiheessa lisätään vettä 10 - 90 %, erityisen edullisesti noin 20 - 80 %, dispersion kokonaisvesimäärästä.

20 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a-vaiheessa käytetään 1 - 200 paino-osaa, edullisesti noin 50 - 150 paino-osaa, vettä suhteessa 100 paino-osaan polymeeriä.

25 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a-vaiheessa dispersion apuaineet sekoitetaan seokseen lisättävään veteen ennen kuin ne sekoitetaan yhteen polymeerin kanssa.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että b-vaiheessa seosta lämmitetään noin 20 - 100 °C:seen, edullisesti noin 40 - 60 °C:seen.

30 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a-vaiheessa seosta sekoitetaan noin 1 min - 24 h, edullisesti noin 10 min - 2 h, ja b-vaiheessa seosta sekoitetaan 1 min - 24 h, edullisesti noin 10 min - 2 h.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että a- ja b-vaiheiden kokonaissekoitusaika on noin 5 min - 4 h.

5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että c-vaiheessa lisätään vettä pastaan korotetussa lämpötilassa.

10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesi lisätään b-vaiheen jälkeen vielä kuumaan pastaan samalla, kun pastan annetaan jäähtyä.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersioon lisätään poikkisidostuskemikaali dispersion vedenkeston parantamiseksi.

15 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poikkisidostuskemikaaleina käytetään glykosaalia, alumiinisuoloja tai zirkoniumsuoloja.

20 13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että biopolymeerinä käytetään natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä, gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistettua tärkkelysesteriä, tärkkelyseetteriä, tärkkelyksen sekaesteri/eetteriä ja/tai oksastettua tärkkelystä.

25 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyskomponenttina käytetään tärkkelysasetaattia, jonka substituutioaste on 0,5 - 3, edullisesti 1,5 - 3 ja sopivimmin 2 - 3.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyskomponenttina käytetään hydroksialkyloitua tärkkelystä tai tämän esterä.

30 16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyskomponenttina käytetään hydroksipropyylitärkkelystä, jonka molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1, tai hydroksipropyylitärkkelysesteriä, jonka molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 -

0,8, ja substituutioaste on vähintään 2, edullisesti 2,5 - 3.

5 17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että biopolymeerinä käytetään polykaprolaktonia, maitohappopolymeeriä, maitohappo-pohjaista polyesteriuretaania, polylaktidia, selluloosa-asetaattia ja/tai polyhydroksi-butyraattia/-valeraattia.

10 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerinä käytetään polykaprolaktonin, maitohappopolymeerin, maitohappopohjaisen polyesteriuretaanin, polylaktidin, selluloosa-asettiin ja/tai polyhydroksi-butyraatin/-valeraatin ja tärkkelyskomponentin seosta.

15 19. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 16 tai 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että plastisointiaineena käytetään triasetiinia, diasetiinia, monoasetiinia, trietyylisitraattia, tributyylisitraattia, asetyylitrietyylisitraattia, asetyylitributyylisitraattia, dimetyylisukkinaattia, dietyylisukkinaattia, meripihkahapon ja diolien oligoestereitä, etyyllilaktaattia, metyyllilaktaattia, glyserolin rasvahappoesteriä, risiiniöljyä, oliiviöljyä, rypsiöljyä, mäntyöljyä, dibutyyliftalaattia, dietyyliftalaattia tai näiden seosta.

20 20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersion apuaineena käytetään pinta-aktiivista ainetta.

25 21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivisena aineena käytetään kationista, anionista tai ionitonta tensidiä, kuten polyoksietyyleeni-johdannaista, saponiiniä, alkyylisulfonaattia, alkyylibentseenisulfonaattia, rasvahapposaippuaa, lignosulfonaattia, sarkosinaattia, rasvahappoamiinia ja -amidia, fosfolipidiä, sokerilipidiä, lesitiiniä ja/tai puu-uutetta.

30 22. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että apuaineena käytetään polyvinyylialkoholia, kationista tärkkelystä, hydroksialkyylitärkkelystä ja/tai hydroksialkyyliselluloosaa.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyyli-alkoholin painokeskeinen moolimassa on noin 10.000 - 115.000.

5 24. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersion lisäaineena käytetään alkyyliketeneidimeeri- (AKD-) vahaa, mehiläisvahaa tai karnauba-vahaa.

10 25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio sisältää edelleen mäntyhartsia tai sen johdannaisia.

26. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio sisältää edelleen alkydihdisteitä.

15 27. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

- 100 paino-osaa tärkkelysesteriä, 5 - 50 paino-osaa suojakolloidia ja 10 - 200 paino-osaa pehmitettä sekoitetaan 70 - 120 paino-osaan vettä, johon on sekoitettu 0,1 - 10 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta, tärkkelysesteriseoksen muodostamiseksi
- alkusekoituksen jälkeen seoksen lämpötila nostetaan 40 - 90 °C:seen ja sekoitusta jatketaan kunnes saadaan valkoinen pastamainen koostumus, ja
- sanottuun koostumukseen lisätään 50 - 150 paino-osaa vettä samalla kun koostumuksen lämpötilan annetaan laskea huoneenlämpötilaan.

20

25 28. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 27 mukaisen menetelmän avulla valmistetun polymeeridispersio käyttö paperin tai kartongin päällystämiseen, primerina tai liimakomponenttina vesipohjaisissa liimoissa.

30 29. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 27 mukaisen menetelmän avulla valmistetun polymeeridispersio käyttö maalikoostumuksissa.

30 30. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 27 mukaisen menetelmän avulla valmistetun polymeeridispersio käyttö lakkana puun tai muun materiaalin pinnoitukseen.

31. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 27 mukaisen menetelmän avulla valmistetun polymeeridispersion käyttö -valukalvojen valmistamiseen ja sellukuitupohjaisten materiaalien sideaineeksi.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en hydrofob polymerdispersion, k ä n n e t e c k n a t av att
- 5 a) en blandning bildas av biopolymer, plasticeringsmedel, dispersionshjälpmedel och vatten,
- b) blandningen uppvärms för bildning av en pastös sammansättning, och
- c) den pastösa sammansättningen utspäds i vatten.
- 10 2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att a- och b-skedena utförs samtidigt, varvid biopolymeren, plasticeringsmedlet, dispersionshjälpmedlen och vattnet sammanblandas vid förhöjd temperatur för bildning av en pastös sammansättning.
- 15 3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att vid a-skedet tillsätts vatten i en mängd av 10 - 90 %, i synnerhet ca 20 - 80 % av totalvattenmängden i dispersionen.
- 20 4. Förfarande enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att vid a-skedet används 1 - 200 viktdelar, företrädesvis ca 50 - 150 viktdelar vatten per 100 viktdelar polymer.
- 25 5. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att vid a-skedet blandas dispersionshjälpmedlen med det vatten som tillförs blandningen innan de sammanblandas med polymeren.
- 30 6. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att vid b-skedet uppvärms blandningen till ca 20 - 100 °C, företrädesvis ca 40 - 60 °C.
7. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att vid a-skedet omröres blandningen ca 1 min - 24 h, företrädesvis ca 10 min - 2 h och vid b-skedet omröres blandningen 1 min - 24 h, företrädesvis ca 10 min - 2 h.
8. Förfarande enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a t av att totalomrörningstiden för a- och b-skedena uppgår till ca 5 min - 4 h.

9. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att vid c-skedet tillförs pastan vatten vid förhöjd temperatur.

5 10. Förfarande enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a t av att vattnet tillsätts den heta pastan efter b-skedet samtidigt som man låter pastan avkylas.

10 11. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen tillsätts en tvärbindningskemikalie för förbättring av vattenhållfastheten hos dispersionen.

12. Förfarande enligt krav 11, k ä n n e t e c k n a t av att tvärbindningskemikalien utgörs av glykoxsal, aluminiumsalter eller zirkoniumsalter.

15 13. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att såsom biopolymer används stärkelseester, stärkelseeter, blandester/-eter av stärkelse och/eller ympad stärkelse som är framställt av nativstärkelse, hydrolyserad stärkelse, oxiderad stärkelse, tvärbunden stärkelse eller gelatinerad stärkelse.

20 14. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att såsom stärkelsekomponent används stärkelseacetat, som uppvisar en substitutionsgrad av 0,5 - 3, företrädesvis 1,5 - 3 och i synnerhet 2 - 3.

25 15. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att såsom stärkelsekomponent används hydroxialkylerad stärkelse eller ester därav.

30 16. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att såsom stärkelsekomponent används hydroxipropylstärkelse, som har en molär substitutionsgrad av högst 1,4, företrädesvis högst 1, eller hydroxipropylstärkelseester, som har en molär substitutionsgrad av högst 1,4, företrädesvis högst 1 och i synnerhet 0,1 - 0,8 och som uppvisar en substitutionsgrad av minst 2, företrädesvis 2,5 - 3.

17. Förfarande enligt något av kraven 1 - 12, k ä n n e t e c k n a t av att såsom biopolymer används polykaprolakton, mjölksyrapolymer, mjölksyrabaserat polyesteruretan, polylaktid, cellulosaaacetat och/eller polyhydroxibutyrat/-valerat.

5 18. Förfarande enligt krav 17, k ä n n e t e c k n a t av att såsom polymer används en blandning av polykaprolakton, mjölksyrapolymer, mjölksyrabaserat polyesteruretan, polylaktid, cellulosaaacetat, och/eller polyhydroxibutyrat/-valerat och av stärkelsekomponenter.

10 19. Förfarande enligt något av kraven 13 - 16 eller 18 , k ä n n e t e c k n a t av att såsom plasticeringsmedel används triacetin, diacetin, monoacetin, trietylцитrat, tributylцитrat, acetyltrietylцитrat, acetyltributylцитrat, dimetylsuckinat, dietylsuckinat, oligoester av bärnstensyra och diol, etyllaktat, metyllaktat, fettsyraester av glycerol, ricinolja, olivolja, rypsolja, tallolja, dibutylftalat, dietylftalat eller en blandning därav.

15 20. Förfarande enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a t av att såsom dispersionshjälpmedel används ett ytaktivt ämne.

20 21. Förfarande enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a t av att såsom ytaktivt ämne används en katjonisk, anjonisk eller icke-jonisk tensid, såsom polyoxyetylen derivat, saponin, alkylsulfanat, alkylbensensulfonat, fettsyratvål, lignosulfonat, sarkocinat, fettsyraamin och -amid, fosfolipid, sockerlipid, lecitin och/eller träextrakt.

25 22. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att såsom tillsatsmedel används polyvinylalkohol, katjonisk stärkelse, hydroxialkylstärkelse och/eller hydroxialkylcellulosa.

30 23. Förfarande enligt krav 22, k ä n n e t e c k n a t av att nummermedelvärdet för polyvinylalkoholens molmassa är ca 10.000 - 115.000.

24. Förfarande enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a t av att såsom dispersionshjälpmedel används alkylketendimer (AKD), vax, bivax eller karnaubavax.

25. Förfarande enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen innehåller vidare tallharts eller derivat därav.

5 26. Förfarande enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen innehåller vidare alkydföreningar.

27. Förfarande enligt något av föregående krav, k ä n n e t e c k n a t av att

- 100 viktdelar stärkelseester, 5 - 50 viktdelar skyddskolloid och 10 - 200 viktdelar plasticeringsmedel blandas med 70 - 120 viktdelar vatten, i vilken
- 10 iblandas 0,1 - 10 viktdelar ytaktivt ämne, för bildning av en stärkelseesterblandning,
- efter initialomrörningsskedet höjs temperaturen hos blandningen till 40 - 90 °C och omrörningen fortsätts tills en vit pastös sammansättning erhålles, och
- sagda sammansättning tillsätts 50 - 150 viktdelar vatten samtidigt som man låter
- 15 sammansättningens temperatur sjunka till rumstemperatur.

28. Användningen av en polymerdispersion som är framställd enligt ett förfarande enligt något av kraven 1 - 27 för bestrykning av papper eller kartong, såsom primer eller såsom limämneskomponent i vattenbaserade lim.

20

29. Användningen av en polymerdispersion framställd enligt något av kraven 1 - 27 i målfärgssammansättningar.

30. Användningen av en polymerdispersion framställd enligt något av kraven 1 - 27 såsom lack för beskiktning av trä eller annat material.

25

31. Användningen av en polymerdispersion framställd enligt något av kraven 1 - 27 för framställning av ytfolier och såsom bindemedel för cellulosafiberbaserade material.